

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the organic polymeric materials which have the outstanding antistatic performance.

[0002]

[Description of the Prior Art] There is an inclination for generating of static electricity to be accumulated without static electricity which organic polymeric materials, such as thermoplastics, were not avoided for the essential property of a resin own [with it], but carried out end generating escaping. [electric insulation is high and lacking in conductivity general very,] The parts made of thermoplastics carry out suction adhesion of the dust in air by accumulation of this static electricity, it became the cause of failure or the rate of productivity was reduced into the assembly distance of the parts made of thermoplastics. Moreover, static electricity had also produced the problem which damages electronic parts owing to.

[0003] The method of blending conductive matter, such as the method of applying an antistatic agent to front faces, such as mold goods, a method of scouring an antistatic agent in thermoplastics above plasticization temperature and carbon black, or a metal powder, as a method of preventing electrification of organic polymeric materials conventionally, and giving conductivity etc. has been performed.

[0004] Most of an applied type antistatic agent is a surfactant. There are an anion system activator, a cation system activator, a non-ion system activator, and an amphoteric activator in a surfactant, and these are diluted with water or alcohol and are applied. Although this method is simple, a problem is in the durability and the humidity dependency of the antistatic effect.

[0005] It scours and the macromolecule system antistatic agent is also used for the crowded type antistatic agent besides the above-mentioned surfactant. As a macromolecule system antistatic agent, a polyvinyl alcohol system, the polyether system, the polyether ester system, the polyacrylic-acid system, and the polystyrene sulfonate system are put in practical use. although a macromolecule system antistatic agent has an advantage, like the antistatic effect cannot be easily influenced of humidity, in order to acquire an effect, it is necessary to make [many] an addition, and there is a problem that what the physical properties which affected and needed influence for the physical properties of thermoplastics are acquired for is difficult Moreover, it scours, and since a crowded type antistatic agent is heated more than the plasticization temperature of a resin at the time of kneading to thermoplastics, and injection molding, thermal resistance is required. It is the present condition which the antistatic agent which can be used for material with high plasticization temperature, such as engineering plastics, such as a polycarbonate and polyphenylene sulfide, does not have.

[0006] By the antistatic method which blends a conductive material with organic polymeric materials, and gives conductivity on the other hand, the material which carried out the clothing of a metal or the metallic oxide to carbon black, the carbon fiber, the metal impalpable powder, the metallic oxide, and the non-conducting filler as a conductive material is used. Compared with the method using the above-mentioned antistatic agent, the antistatic effect is permanent and that of the thermal resistance of a

conductive material is [this method] good.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the antistatic method which blends a conductive material with organic polymeric materials, and gives conductivity, antistatic effect with the surface resistivity of organic polymeric materials sufficient by 1010ohms or more is not acquired, but it is 108 conversely. The insulation which is the property of organic polymeric-materials original will be lost below by omega. So, it is necessary to control the surface resistivity of an antistatic resin constituent in the range of 108-1010 ohms.

[0008] When a volume resistivity uses the carbon system conductivity filler which is about 10-1ohmcm as a conductive filler, change of the surface electrical resistance of an antistatic resin constituent to an addition is rapid. Therefore, surface resistivity is 104 from 1012ohms or more also to change of few additions. It was very difficult to change and to control with a precision sufficient in the range of 108-1010 ohms to omega grade. For this reason, with forming parts, there were problems, like a lot-to-lot change of the resistance by kneading conditions, the process condition, etc. and change of the local resistance in the same parts become large. Consequently, when the resistance of forming parts etc. is high, problems, such as adhesion of the dust by static electricity, arise. Moreover, conversely, when the resistance of forming parts etc. uses it for an electrical part etc. at a low case, it may become causes, such as a short circuit.

[0009] On the other hand, a volume resistivity is 0.5 or 108 as a conductive filler. When only the non-carbon system conductivity filler of omegacm is used, For obtaining an antistatic resin constituent with the surface resistivity of the required range of 108-1010 ohms, a volume resistivity is 0.5 or 108. It is necessary to add the non-carbon system conductivity filler of omegacm so much. In order for the problem from which the physical properties of an antistatic resin constituent change to arise and to use an expensive conductive filler so much, there is also a problem that cost becomes high.

[0010] Then, the purpose of this invention is offering the organic polymeric materials which are excellent in antistatic nature and do not spoil the insulation which is the property of organic polymeric-materials original and by which surface resistivity's was controlled with a precision sufficient in the range which is 108-1010ohms.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to make the above-mentioned purpose attain, for the antistatic resin constituent of this invention, at least one kind of carbon system conductivity filler and at least one kind of volume resistivity are 0.5 or 108 in organic polymeric materials. It is characterized by containing the non-carbon system conductivity filler of omegacm collectively.

[0012] Moreover, the content of the aforementioned carbon system conductivity filler is made into 0.1 - 20 % of the weight.

[0013] Moreover, the aforementioned volume resistivity is 0.5 or 108. It considers as the conductive filler which processed the tin-oxide system conductive layer which doped antimony for the non-carbon system conductivity filler of omegacm on the surface of titanium oxide.

[0014] Although the carbon system conductivity fillers used by this invention are graphite, such as carbon fibers of carbon black, such as acetylene black, oil furnace black, thermal black, and channel black, a PAN system, and a pitch system and natural graphite, and artificial graphite, carbon black is desirable and they are still more desirable conductivity carbon black whose volume resistivity a surface area is porosity greatly and is about 10-1ohmcm. When the content of a carbon system conductivity filler increases, it is difficult to obtain the organic polymeric materials controlled by the range of 108-1010 ohms of surface resistivity, and the content of a carbon system conductivity filler is 1 to 10% of the the weight of a range preferably.

[0015] Moreover, the volume resistivity used by this invention is 0.5 or 108. For the non-carbon system conductivity filler of omegacm, a volume resistivity is 0.5 or 108. It is not necessary to limit especially that what is necessary is just omegacm. For example, the volume resistivity out of the conductive filler which made the principal component metallic oxides, such as a zinc oxide, tin oxide, an antimony oxide, and oxidization in JUUMU, and these metallic oxides, and carried out the clothing of the non-

conducting fillers, such as a conductive filler which consists of the conductive matter which doped tin, antimony, etc. and impalpable-powder glass, an impalpable-powder silica, a potassium-titanate whisker, and a way acid aluminum whisker, by the conductive matter is 0.5 or 108. What is necessary is just to choose the material of omegacm according to a use. A volume resistivity is below 0.5-ohmcm or 108.

When the non-carbon system conductivity filler more than omegacm is chosen, it is difficult to obtain the organic polymeric materials controlled by the range whose volume resistivity is 108-1010-ohmcm.

[0016] As organic polymeric materials used by this invention, heat-curing resins, such as thermoplastics, such as polystyrene, polyethylene, a polyamide, a polycarbonate, a polyethylene terephthalate, a polybutylene terephthalate, a polyacetal, a denaturation polyphenylene ether, polyphenylene sulfide, a polyarylate, a fluororesin, the poly ape phone, polyether sulphone, a polyether ketone, polyether imide, and liquid crystal polyester, phenol resin, an unsaturated polyester resin, an epoxy resin, a diallyl phthalate resin, silicone, and a polyimide, are mentioned.

[0017] Since the conductive filler to be used essentially excels these antistatic agents in thermal resistance compared with the case where scour a surfactant system and a macromolecule system antistatic agent, and they are used when giving an electrification performance to thermoplastics with high plasticization temperature, such as a polycarbonate and polyphenylene sulfide, this invention is especially effective.

[0018] The constituent of this invention can blend reinforcing agents, such as well-known various additives, for example, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a flame retarder, a release agent, a glass fiber, and a metal whisker, a pigment, etc. in addition to two kinds of above-mentioned conductive fillers.

[0019] the antistatic resin constituent obtained by this invention -- law, such as calendering and injection, a knockout, a blow, and compression molding, -- it can be used as a sheet or a Plastic solid by the arbitrary processing methods and the forming method

[0020] this invention is the antistatic method characterized by giving antistatic nature by carrying out mixed distribution of the optimum dose of two kinds of above-mentioned conductive fillers at organic polymeric materials. Arbitrary methods, for example, a kneading roll, a Banbury mixer, an extruder, etc. perform the mixed distribution method. It is necessary to fully perform mixed distribution until a conductive filler distributes uniformly in organic polymeric materials. When distribution of a conductive filler is inadequate, a good antistatic performance is not obtained. Moreover, it is necessary to avoid destruction of the conductive filler by the strong shearing force in a mixed distribution process etc. When a conductive filler is destroyed, original conductive ability is spoiled. Therefore, it is necessary to choose the optimal mixed distribution conditions suitably by the material and the mixed distribution method of using. Moreover, the high concentration constituent which scoured the conductive filler more than the specified quantity may be prepared, and this may be kneaded with the resin for dilution.

[0021]

[Example] Hereafter, this invention is explained according to an example.

(Example 1) kneading push appearance of the bisphenol type polycarbonate resin pellet 70 weight section, and the conductive filler 27 weight section and the oil furnace black 3 weight section whose volume resistivity which processed the conductive layer of a tin-oxide system on the front face of titanium oxide is 10-ohmcm was carried out at 280 degrees C of cylinder temperatures using the biaxial extruder, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness [2mm thickness of 50mm] circular test pieces were further fabricated at 270 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface electrical resistance of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 1.

[Table 1]

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	3.5×10^9	$1.9 \times 10^9 \Omega$
	2	1.2×10^9	
	3	1.0×10^9	
NO.2	1	2.2×10^9	$2.6 \times 10^9 \Omega$
	2	4.6×10^9	
	3	9.1×10^9	
NO.3	1	1.9×10^9	$1.8 \times 10^9 \Omega$
	2	2.1×10^9	
	3	1.3×10^9	

It is controlled with a precision there is little change of the point of measurement from which it differs in the same test piece, and the resistance between each test piece, and sufficient in the range whose resistance is 108-1010-ohmcm.

[0022] (Example 2) kneading push appearance of the polybutyrene-terephthalate-resin pellet 77 weight section, and the conductive filler 20.7 weight section and the oil furnace black 2.3 weight section whose volume resistivity which processed the conductive layer of a tin-oxide system on the front face of titanium oxide is 10-ohmcm was carried out at 270 degrees C of cylinder temperatures using the biaxial extruder, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness [2mm thickness of 50mm] circular test pieces were further fabricated at 260 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with the injection molding machine The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface electrical resistance of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 2.

[Table 2]

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	1.1×10^9	$1.9 \times 10^9 \Omega$
	2	1.4×10^9	
	3	3.3×10^9	
NO.2	1	7.7×10^8	$8.7 \times 10^8 \Omega$
	2	1.2×10^9	
	3	6.5×10^8	
NO.3	1	2.3×10^9	$2.5 \times 10^9 \Omega$
	2	2.7×10^9	
	3	2.6×10^9	

It is controlled with a precision there is little change of the point of measurement from which it differs in the same test piece, and the resistance between each test piece, and sufficient in the range whose resistance is 108-1010-ohmcm.

[0023] The pellet 84 weight section of the resin constituent which changes if it is 60 % of the weight of bisphenol type polycarbonate resin, and 40 % of the weight of polybutyrene terephthalate resin, (Example 3) On the surface of titanium oxide, a biaxial extruder is used for the conductive filler 14.4 weight section and the oil furnace black 1.6 weight section whose volume resistivity which processed the conductive layer of a tin oxide system is 10-ohmcm. kneading push appearance was carried out at 270 degrees C of cylinder temperatures, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness [2mm thickness of 50mm] circular test pieces were further fabricated at 260 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with the injection molding machine The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface electrical resistance of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 3.

[Table 3]

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	8.6×10^8	$5.5 \times 10^8 \Omega$
	2	1.1×10^8	
	3	6.7×10^8	
NO.2	1	2.3×10^8	$2.5 \times 10^8 \Omega$
	2	1.6×10^8	
	3	3.5×10^8	
NO.3	1	8.8×10^8	$4.8 \times 10^8 \Omega$
	2	3.8×10^8	
	3	1.8×10^8	

It is controlled with a precision there is little change of the point of measurement from which it differs in the same test piece, and the resistance between each test piece, and sufficient in the range whose resistance is 108-1010-ohmcm.

[0024] (Example 4) if it was 60 % of the weight of bisphenol type polycarbonate resin, and 40 % of the weight of polybutyrene terephthalate resin, kneading push appearance of the pellet 80 weight section of the resin constituent which changes, and the zinc-oxide impalpable-powder conductivity filler 18 weight section and the oil furnace black 2 weight section whose volume resistivity is 5-ohmcm was carried out at 270 degrees C of cylinder temperatures using the biaxial extruder, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness circular test pieces be further fabricated at 260 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface electrical resistance of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 4.

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	2.3×10^8	$2.5 \times 10^8 \Omega$
	2	2.4×10^8	
	3	2.9×10^8	
NO.2	1	7.8×10^7	$2.1 \times 10^8 \Omega$
	2	4.1×10^8	
	3	1.5×10^8	
NO.3	1	2.1×10^8	$4.5 \times 10^8 \Omega$
	2	2.4×10^8	
	3	9.0×10^8	

It is controlled with a precision there is little change of the point of measurement from which it differs in the same test piece, and the resistance between each test piece, and sufficient in the range whose resistance is 108-1010-ohmcm.

[0025] The pellet 84 weight section of the resin constituent which changes if it is 60 % of the weight of bisphenol type polycarbonate resin, and 40 % of the weight of polybutyrene terephthalate resin, (Example 5) On the surface of titanium oxide, a biaxial extruder is used for the conductive filler 13.6 weight section and the acetylene black 2.4 weight section whose volume resistivity which processed the conductive layer of a tin-oxide system is 10-ohmcm. kneading push appearance was carried out at 270 degrees C of cylinder temperatures, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness [2mm thickness of 50mm] circular test pieces were further fabricated at 260 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with the injection molding machine The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface electrical resistance of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 5.

[Table 5]

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	2.8×10^9	$1.7 \times 10^9 \Omega$
	2	1.1×10^9	
	3	1.1×10^9	
NO.2	1	1.2×10^9	$1.9 \times 10^9 \Omega$
	2	2.5×10^9	
	3	1.9×10^9	
NO.3	1	2.0×10^9	$2.0 \times 10^9 \Omega$
	2	2.0×10^9	
	3	2.1×10^9	

It is controlled with a precision there is little change of the point of measurement from which it differs in the same test piece, and the resistance between each test piece, and sufficient in the range whose resistance is 108-1010-ohmcm.

[0026] (Example 1 of comparison) kneading push appearance of the bisphenol type polycarbonate resin pellet 92 weight section and the oil furnace black 8 weight section was carried out at 280 degrees C of cylinder temperatures using the biaxial extruder, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness [2mm thickness of 50mm] circular test pieces were further fabricated at 270 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with the injection molding machine The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface electrical resistance of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 6.

[Table 6]

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	9.4×10^6	$8.8 \times 10^7 \Omega$
	2	2.4×10^8	
	3	1.4×10^7	
NO.2	1	1.4×10^8	$1.5 \times 10^{10} \Omega$
	2	3.3×10^{10}	
	3	1.2×10^{10}	
NO.3	1	3.4×10^6	$1.2 \times 10^7 \Omega$
	2	7.1×10^6	
	3	2.4×10^7	

Change of the point of measurement from which it differs in the same test piece, and the resistance between each test piece is large.

[0027] (Example 2 of comparison) kneading push appearance of the bisphenol type polycarbonate resin pellet 90 weight section and the aceti RENSU black 10 weight section was carried out at 280 degrees C of cylinder temperatures using the biaxial extruder, it considered as the pellet, and 50 with a diameter thickness [2mm thickness of 50mm] circular test pieces were further fabricated at 270 degrees C of cylinder temperatures, and 90 degrees C of die temperatures with the injection molding machine The test piece of three sheets was chosen at random out of this test piece of 50 sheets, and the surface resistivity of three different point of measurement per sheet was measured. The measurement result was shown in Table 7.

[Table 7]

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO. 1	1	6.9×10^{12}	$5.4 \times 10^{12} \Omega$
	2	3.0×10^{10}	
	3	6.3×10^{12}	
NO. 2	1	1.7×10^9	$1.2 \times 10^9 \Omega$
	2	1.1×10^7	
	3	1.8×10^9	
NO. 3	1	1.8×10^7	$3.1 \times 10^7 \Omega$
	2	2.6×10^7	
	3	4.9×10^7	

Change of the point of measurement from which it differs in the same test piece like the example 1 of comparison, and the resistance between each test piece is large. This is because change of the surface electrical resistance to a filler addition is rapid.

[0028] (Example 3 of comparison) Oil furnace black was kneaded on the polybutyrene-terephthalate-resin pellet, and surface resistivity was measured in the test piece created with injection molding. O mark showed the relation of the surface resistivity to each filler addition to drawing 1 . An abrupt change is seen between 2 - 5 % of the weight of filler additions, and it is shown that control is difficult.

[0029] (Example 6) The conductive filler whose volume resistivity which processed the conductive layer of a tin system on the front face of titanium oxide is 10-ohmcm was used together with oil furnace black at a rate of the weight ratio 1 to 9, and surface resistivity was measured in the test piece which kneaded and injection molded on the polybutyrene-terephthalate-resin pellet. ** mark showed the relation of the surface resistivity to each filler addition to drawing 1 . In drawing 1 , surface resistivity is decreasing quite gently to the increase in a filler addition compared with the example 3 of comparison, and it is shown in effective 108-1010 ohms as an antistatic resin constituent that it can control.

[0030] When the oil furnace black of the example 3 of comparison is added to a resin, change of the surface electrical resistance to an addition is rapid, and control of the resistance by the addition is impossible. Compared with this, in the case of the filler combined use system of an example 5, change of the surface electrical resistance to an addition is quiet, and control of the resistance by the filler addition is attained.

[0031]

[Effect of the Invention] Since surface resistivity is controlled with a precision sufficient in the range which is 10^8 - 10^{10} -ohmcm, the antistatic resin constituent obtained by this invention is excellent in antistatic nature, and does not spoil the insulation which is the property of organic polymeric-materials original. Moreover, the antistatic effect is permanent and does not have a humidity dependency. Therefore, it is widely applicable to the electrical and electric equipment, electronic parts, etc. as an antistatic material. Moreover, antistatic can manufacture the antistatic resin constituent by which surface resistivity was controlled also in thermoplastics with the difficult high plasticization temperature until now. Moreover, a volume resistivity is 0.5 or 10^8 as a conductive filler. Compared with the time of using the non-carbon system conductivity filler of omegacm independently, the amount of the expensive non-carbon system conductivity filler used is little, ends, and is that the cost of it is cut down.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07173325 A

(43) Date of publication of application: 11 . 07 . 95

(51) Int. Cl

C08K 3/04
C08K 9/02
C08L101/00

(21) Application number: 05318390

(71) Applicant: CITIZEN WATCH CO LTD

(22) Date of filing: 17 . 12 . 93

(72) Inventor: TERAJIMA KAZUHIKO

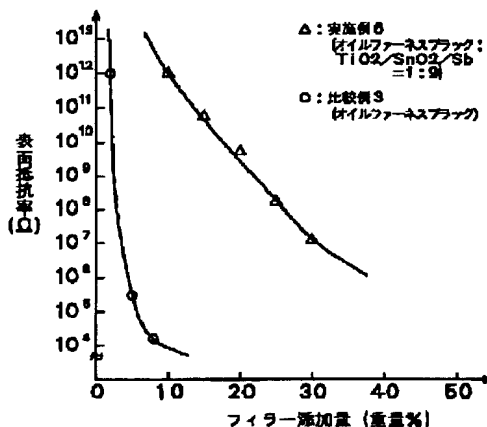
(54) ANTISTATIC RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition having its surface resistant rate controlled within a specific range with a high accuracy, and excellent antistatic and insulating properties, by combining a carbon type electric conductive filler and a specific non carbon type electric conductive filler with an organic high polymer material.

CONSTITUTION: This composition is prepared by combining an electric conductive filler composed of at least one kind of carbon type electric conductive filler (preferably a porous carbon black having a large surface area) and at least one kind of non carbon type electric conductive filler having a volume resistance rate of $0.5-10^8 \Omega \text{cm}$ (e.g. tin oxide, antimony oxide, etc.), with an organic high polymer material such as PS, PE, polyethylene terephthalate, etc.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



See
better

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173325

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 K 3/04

9/02

C 0 8 L 101/00

識別記号

K A B

K C N

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平5-318390

(22) 出願日

平成5年(1993)12月17日

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 寺嶋 一彦

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(54) 【発明の名称】 帯電防止樹脂組成物

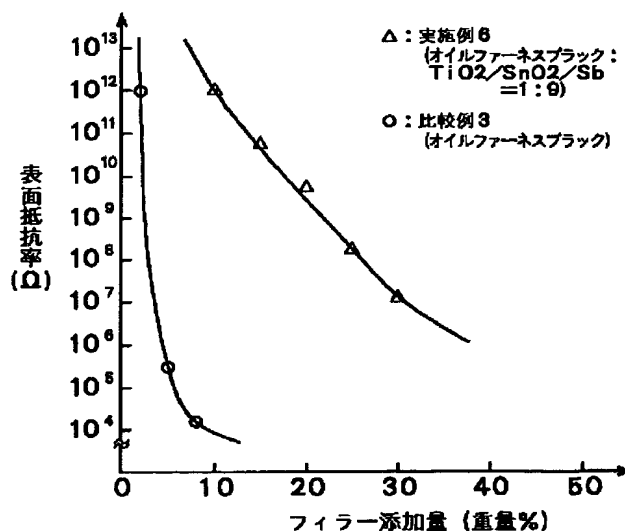
(57) 【要約】

【目的】 帯電防止性に優れ、かつ有機高分子材料本来の特性である絶縁性を損なわない為に、表面抵抗率が 10^8 ないし $10^{10} \Omega$ の範囲に精度良く制御された帯電防止樹脂組成物を提供する。

【構成】 本発明の帯電防止樹脂組成物は、有機高分子材料中にカーボン系導電性フィラーと体積抵抗率が $0.5 \Omega \text{cm}$ から $10^8 \Omega \text{cm}$ 以下の非カーボン系導電性フィラーを少なくとも1種類ずつ含有することを特徴とする。

【効果】 本発明によって得られる帯電防止樹脂組成物は表面抵抗率が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている為、帯電防止性に優れ、かつ有機高分子材料本来の特性である絶縁性を損なうことが無い。またその帯電防止効果は永続的であり、湿度依存性が無い。したがって帯電防止材料として電気、電子部品等に広く応用できる。またこれまで帯電防止が困難だった可塑性温度の高い熱可塑性樹脂においても優れた帯電防止樹脂組成物を提供した。

フィラー添加量と表面抵抗率の関係



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機高分子材料に導電性フィラーを含有してなる帯電防止樹脂組成物において、前記導電性フィラーは少なくとも1種類のカーボン系導電性フィラーと少なくとも1種類の体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーからなることを特徴とした帯電防止樹脂組成物。

【請求項2】 有機高分子材料中の、前記カーボン系導電性フィラーの含有量が 0.1 ないし 20 重量%である請求項1記載の帯電防止樹脂組成物。

【請求項3】 前記カーボン系導電性フィラーがカーボンブラック類である請求項1記載の帯電防止樹脂組成物。

【請求項4】 前記、体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーが、アンチモンをドーブした酸化スズ系導電層を酸化チタンの表面に処理した導電性フィラーである請求項1記載の帯電防止樹脂組成物。

【請求項5】 前記カーボン系導電性フィラーがカーボンブラック類であり、前記、体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーが、アンチモンをドーブした酸化スズ系導電層を酸化チタンの表面に処理した導電性フィラーである請求項1記載の帯電防止樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れた帯電防止性能を有する有機高分子材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂等の有機高分子材料は一般的に極めて電気絶縁性が高く導電性に乏しい樹脂自身の本質的性質のため、静電気の発生が避けられず、一端発生した静電気は逃げずに蓄積される傾向がある。この静電気の蓄積により熱可塑性樹脂製部品が空気中のほこりを吸引付着して故障の原因となったり、熱可塑性樹脂製部品の組立行程中にその生産能率を低下させたりしていた。また静電気が原因で電子部品を損傷する問題も生じていた。

【0003】従来有機高分子材料の帯電を防止する方法として、帯電防止剤を成形品等の表面に塗布する方法、また熱可塑性樹脂においては可塑化温度以上で帯電防止剤を練り込む方法、またカーボンブラックまたは金属粉などの導電性物質を配合し導電性を付与する方法等が行われて来た。

【0004】塗布型帯電防止剤は殆どが界面活性剤である。界面活性剤にはアニオン系活性剤、カチオン系活性剤、非イオン系活性剤、両性活性剤があり、これらを水またはアルコール等で希釈し塗布する。この方法は簡便ではあるが、帯電防止効果の持続性及び温度依存性に問題がある。

【0005】練り込み型帯電防止剤には前述の界面活性剤の他に高分子系帯電防止剤も使用されている。高分子系帯電防止剤としてはポリビニルアルコール系、ポリエーテル系、ポリエーテルエステル系、ポリアクリル酸系、ポリスチレンスルホン酸系が実用化されている。高分子系帯電防止剤は帯電防止効果が湿度の影響を受けにくい等の利点があるが、効果を得る為には添加量を多くする必要があり、熱可塑性樹脂の物性に影響を与え、必要とした物性を得る事が難しいという問題がある。また練り込み型帯電防止剤は熱可塑性樹脂への混練時および射出成形時に樹脂の可塑化温度以上に加熱される為に、耐熱性が要求される。ポリカーボネイト、ポリフェニレンサルファイド等のエンジニアリングプラスチック等の可塑化温度の高い材料に使用できる帯電防止剤は無いのが現状である。

【0006】一方、有機高分子材料に導電性材料を配合し導電性を付与する帯電防止法では、導電性材料としてカーボンブラック、カーボンファイバー、金属微粉末、金属酸化物、非導電性フィラーに金属または金属酸化物を被服した材料等が用いられている。この方法は前述の帯電防止剤を用いる方法に比べて帯電防止効果は永続的であり、導電性材料の耐熱性も良好である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】有機高分子材料に導電性材料を配合し導電性を付与する帯電防止法において、有機高分子材料の表面抵抗率が $10^{10} \Omega$ 以上では十分な帯電防止効果が得られず、逆に $10^8 \Omega$ 以下では有機高分子材料本来の特性である絶縁性が失われてしまう。それ故、帯電防止樹脂組成物の表面抵抗率を $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ の範囲に制御する必要がある。

【0008】導電性フィラーとして体積抵抗率が $10 \sim 10^4 \Omega \text{cm}$ 程度のカーボン系導電性フィラーを用いた場合、添加量に対する帯電防止樹脂組成物の表面抵抗の変化が急激である。従ってわずかな添加量の変動に対しても表面抵抗率は $10^{12} \Omega$ 以上から $10^4 \Omega$ 程度まで変化し、 $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ の範囲に精度良く制御することが極めて困難であった。このため成形部品等では、混練条件、成形条件等による抵抗値のロット間の変動、また同一部品内の局所的な抵抗値の変動が大きくなる等の問題があった。その結果、成形部品等の抵抗値が高い場合には、静電気によるほこりの付着等の問題が生じる。また逆に成形部品等の抵抗値が低い場合には、電気部品等に使用した場合、漏電等の原因になり得る。

【0009】一方、導電性フィラーとして体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーだけを用了場合、必要な $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ の範囲の表面抵抗率を持つ帯電防止樹脂組成物を得るには体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーを多量に添加する必要があり、帯電防止樹脂組成物の物性が変化する問題が生じ、また高価な導電性フィラ

一を多量に使用するためコストが高くなるという問題もある。

【0010】そこで本発明の目的は、帯電防止性に優れ、かつ有機高分子材料本来の特性である絶縁性を損なわない、表面抵抗率が $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ の範囲に精度良く制御された有機高分子材料を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成させるために、本発明の帯電防止樹脂組成物は、有機高分子材料中に少なくとも1種類のカーボン系導電性フィラーと、少なくとも1種類の体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーを併せて含有することとを特徴とする。

【0012】また、前記カーボン系導電性フィラーの含有量を $0.1 \sim 20$ 重量%とする。

【0013】また、前記体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーを、アンチモンをドーピングした酸化スズ系導電層を酸化チタンの表面に処理した導電性フィラーとする。

【0014】本発明で用いられるカーボン系導電性フィラーとは、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類、PAN系、ピッチ系のカーボンファイバー類、並びに天然グラファイト、人工グラファイト等のグラファイト類であるが、好ましいのはカーボンブラック類であり、さらに好ましくは表面積が大きく多孔質であり、体積抵抗率が $10^{-1} \sim 1 \Omega \text{cm}$ 程度の導電性カーボンブラック類である。カーボン系導電性フィラーの含有量が多くなると表面抵抗率 $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ の範囲に制御された有機高分子材料を得ることは困難であり、カーボン系導電性フィラーの含有量は好ましくは1から10重量%の範囲である。

【0015】また本発明で用いられる体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーは体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ であればよく、特に限定する必要はない。例えば酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム等の金属酸化物、並びにこれら金属酸化物を主成分とし、スズ、アンチモン等をドーピングした導電性物質から成る導電性フィラー、また微粉末ガラス、微粉末シリカ、チタン酸カリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー等の非導電性フィラーを導電性物質で被覆した導電性フィラー等の中から体積抵抗率が 0.5 ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の材料を用途に応じて選択すれば良い。体積抵抗率が $0.5 \Omega \text{cm}$ 以下あるいは $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上の非カーボン系導電性フィラーを選択した場合は体積抵抗率が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に制御された有機高分子材料を得ることは困難である。

【0016】本発明で用いる有機高分子材料としてはポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレ

フタレート、ポリアセタール、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、フッ素樹脂、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、液晶ポリエステル等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン、ポリイミド等の熱硬化樹脂が挙げられる。

【0017】本発明はポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド等の可塑化温度の高い熱可塑性樹脂に帯電性能を付与する場合、界面活性剤系並びに高分子系帯電防止剤を練り込んで用いる場合と比べて、使用する導電性フィラーがこれらの帯電防止剤より、本質的に耐熱性に優れる為、特に有効である。

【0018】本発明の組成物は前述の2種類の導電性フィラー以外に周知の種々の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、離型剤、ガラス繊維、金属ウィスカー等の補強剤、顔料等を配合することが出来る。

【0019】本発明により得られた帯電防止樹脂組成物はカレンダー加工並びに、射出、押し出し、ブロー、圧縮成形等の法任意の加工方法並びに成形方法によってシートまたは成形体として使用することが出来る。

【0020】本発明は前述の2種類の導電性フィラーの適量を有機高分子材料に混合分散することで帯電防止性を付与することを特徴とする帯電防止方法である。混合分散方法は任意の方法、例えば混練ロール、バンバリーミキサー、押し出し機等により行う。混合分散は導電性フィラーが有機高分子材料中に均一に分散するまで充分に行う必要がある。導電性フィラーの分散が不十分な場合は良好な帯電防止性能が得られない。また混合分散工程での強いせん断力等による導電性フィラーの破壊を避ける必要がある。導電性フィラーが破壊された場合、本来の導電性能が損なわれる。従って用いる材料並びに混合分散方法により最適な混合分散条件を適宜選択する必要がある。また所定量以上の導電性フィラーを練り込んだ高濃度組成物を調製し、これを希釈用の樹脂と混練しても良い。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明する。

(実施例1) ビスフェノール型のポリカーボネート樹脂ペレット70重量部と、酸化チタンの表面に酸化スズ系の導電層を処理した体積抵抗率が $10 \Omega \text{cm}$ の導電性フィラー27重量部とオイルファーネスブラック3重量部を2軸押し出し機を用いて、シリンドラ温度 280°C で混練押し出してペレットとし、さらに射出成形機によりシリンドラ温度 270°C 、金型温度 90°C で直径50mm厚さ2mmの円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗を測定した。測定結果を表1に示した。

【表1】

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	3.5×10^9	$1.9 \times 10^9 \Omega$
	2	1.2×10^9	
	3	1.0×10^9	
NO.2	1	2.2×10^9	$2.6 \times 10^9 \Omega$
	2	4.6×10^9	
	3	9.1×10^8	
NO.3	1	1.9×10^9	$1.8 \times 10^9 \Omega$
	2	2.1×10^9	
	3	1.3×10^9	

同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値の変動が少なく、抵抗値が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている。

【0022】(実施例2) ポリブチレンテレフタレート樹脂ペレット77重量部と、酸化チタンの表面に酸化スズ系の導電層を処理した体積抵抗率が $10 \Omega \text{cm}$ の導電性フィラー20.7重量部とオイルファーンエスブラック

2.3重量部を2軸押し出し機を用いて、シリンダー温*

*度 270°C で混練押し出してペレットとし、さらに射出成形機によりシリンダー温度 260°C 、金型温度 90°C で直径50mm厚さ2mmの円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗を測定した。測定結果を表2に示した。

【表2】

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	1.1×10^9	$1.9 \times 10^9 \Omega$
	2	1.4×10^9	
	3	3.3×10^9	
NO.2	1	7.7×10^8	$8.7 \times 10^8 \Omega$
	2	1.2×10^9	
	3	6.5×10^8	
NO.3	1	2.3×10^9	$2.5 \times 10^9 \Omega$
	2	2.7×10^9	
	3	2.6×10^9	

同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値の変動が少なく、抵抗値が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている。

【0023】(実施例3) ビスフェノール型のポリカーボネート樹脂60重量%、ポリブチレンテレフタレート樹脂40重量%なら成る樹脂組成物のペレット84重量

部と、酸化チタンの表面に、酸化スズ系の導電層を処理した体積抵抗率が $10 \Omega \text{cm}$ の導電性フィラー14.4重量部とオイルファーンエスブラック1.6重量部を2軸押し出し機を用いて、シリンダー温度 270°C で混練押し出してペレットとし、さらに射出成形機によりシリンダー温度 260°C 、金型温度 90°C で直径50mm厚さ2

mmの円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗を測定した。測定結果を*

*表3に示した。
【表3】

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	8.6×10^8	$5.5 \times 10^8 \Omega$
	2	1.1×10^9	
	3	6.7×10^8	
NO.2	1	2.3×10^8	$2.5 \times 10^8 \Omega$
	2	1.6×10^8	
	3	3.5×10^8	
NO.3	1	8.8×10^8	$4.8 \times 10^8 \Omega$
	2	3.8×10^8	
	3	1.8×10^9	

同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値の変動が少なく、抵抗値が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている。

【0024】（実施例4）ビスフェノール型のポリカーボネート樹脂60重量%、ポリブチレンテレフタレート樹脂40重量%なら成る樹脂組成物のペレット80重量部と、体積抵抗率が $5 \Omega \text{cm}$ の酸化亜鉛微粉末導電性フィラー18重量部とオイルファーネスブラック2重量部を※

※2軸押し出し機を用いて、シリンダー温度 270°C で混練押し出してペレットとし、さらに射出成形機によりシリンダー温度 260°C 、金型温度 90°C で直径50mm厚さ2mmの円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗を測定した。測定結果を表4に示した。

【表4】

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	2.3×10^8	$2.5 \times 10^8 \Omega$
	2	2.4×10^8	
	3	2.9×10^8	
NO.2	1	7.8×10^7	$2.1 \times 10^8 \Omega$
	2	4.1×10^8	
	3	1.5×10^8	
NO.3	1	2.1×10^8	$4.5 \times 10^8 \Omega$
	2	2.4×10^8	
	3	9.0×10^8	

同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値の変動が少なく、抵抗値が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている。

【0025】（実施例5）ビスフェノール型のポリカーボネート樹脂60重量%、ポリブチレンテレフタレート樹脂40重量%なら成る樹脂組成物のペレット84重量部

部と、酸化チタンの表面に、酸化スズ系の導電層を処理した体積抵抗率が $10\ \Omega\text{cm}$ の導電性フィラー13.6重量部とアセチレンブラック2.4重量部を2軸押し出し機を用いて、シリンダー温度 270°C で混練押し出してペレットとし、さらに射出成形機によりシリンダー温度 260°C 、金型温度 90°C で直径50mm厚さ2mmの*

* 円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗を測定した。測定結果を表5に示した。

【表5】

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	2.8×10^9	$1.7 \times 10^9\ \Omega$
	2	1.1×10^9	
	3	1.1×10^9	
NO.2	1	1.2×10^9	$1.9 \times 10^9\ \Omega$
	2	2.5×10^9	
	3	1.9×10^9	
NO.3	1	2.0×10^9	$2.0 \times 10^9\ \Omega$
	2	2.0×10^9	
	3	2.1×10^9	

同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値の変動が少なく、抵抗値が $10^8 \sim 10^{10}\ \Omega\text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている。

【0026】(比較例1)ビスフェノール型のポリカーボネート樹脂ペレット92重量部と、オイルファーマスブラック8重量部を2軸押し出し機を用いて、シリンダー温度 280°C で混練押し出してペレットとし、さらに※

※射出成形機によりシリンダー温度 270°C 、金型温度 90°C で直径50mm厚さ2mmの円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗を測定した。測定結果を表6に示した。

【表6】

試験片	測定点	表面抵抗率 (Ω)	試験片内平均
NO.1	1	9.4×10^6	$8.8 \times 10^7\ \Omega$
	2	2.4×10^6	
	3	1.4×10^7	
NO.2	1	1.4×10^8	$1.5 \times 10^{10}\ \Omega$
	2	3.3×10^{10}	
	3	1.2×10^{10}	
NO.3	1	3.4×10^6	$1.2 \times 10^7\ \Omega$
	2	7.1×10^6	
	3	2.4×10^7	

同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値

の変動が大きい。

【0027】（比較例2）ビスフェノール型のポリカーボネート樹脂ペレット90重量部と、アセチレンスブラック10重量部を2軸押し出し機を用いて、シリンダー温度280℃で混練押し出してペレットとし、さらに射出成形機によりシリンダー温度270℃、金型温度90℃

*℃で直径50mm厚さ2mmの円形の試験片を50枚成形した。この50枚の試験片の中から無作為に3枚の試験片を選び1枚につき3箇所の異なる測定点の表面抵抗率を測定した。測定結果を表7に示した。

【表7】

試験片	測定点	表面抵抗率(Ω)	試験片内平均
NO.1	1	6.9×10^{12}	$5.4 \times 10^{12} \Omega$
	2	3.0×10^{10}	
	3	6.3×10^{12}	
NO.2	1	1.7×10^9	$1.2 \times 10^9 \Omega$
	2	1.1×10^7	
	3	1.8×10^9	
NO.3	1	1.8×10^7	$3.1 \times 10^7 \Omega$
	2	2.6×10^7	
	3	4.9×10^7	

比較例1と同様に同一試験片内の異なる測定点並びに各試験片間の抵抗値の変動が大きい。これはフィラー添加量に対する表面抵抗の変化が急激なものである。

【0028】（比較例3）オイルファーンレスブラックをポリブチレンテレフタレート樹脂ペレットに混練し、射出成形により作成した試験片において表面抵抗率を測定した。各フィラー添加量に対する表面抵抗率の関係を図1に○印で示した。フィラー添加量2～5重量%の間で急激な変化が見られ、制御が難しい事が示されている。

【0029】（実施例6）オイルファーンレスブラックと、酸化チタンの表面にスズ系の導電層を処理した体積抵抗率が10Ωcmの導電性フィラーを重量比1対9の割合で併用し、ポリブチレンテレフタレート樹脂ペレットに混練し、射出成形した試験片において、表面抵抗率を測定した。各フィラー添加量に対する表面抵抗率の関係を図1に△印で示した。図1において、表面抵抗率はフィラー添加量の増加に対して、比較例3と比べて、かなり緩やかに減少しており、帯電防止樹脂組成物として有効な $10^8 \sim 10^{10} \Omega$ において、制御が可能である事を示している。

【0030】比較例3のオイルファーンレスブラックを樹脂に添加した場合は、添加量に対する表面抵抗の変化が急激であり、添加量による抵抗値の制御は不可能であ ※

※る。これに比べて実施例5のフィラー併用系の場合、添加量に対する表面抵抗の変化が穏やかであり、フィラー添加量による抵抗値のコントロールが可能になっている。

【0031】

【発明の効果】本発明によって得られる帯電防止樹脂組成物は表面抵抗率が $10^8 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ の範囲に精度良く制御されている為、帯電防止性に優れ、かつ有機高分子材料本来の特性である絶縁性を損なうことが無い。またその帯電防止効果は永続的であり、湿度依存性が無い。したがって帯電防止材料として電気、電子部品等に広く応用できる。また、これまで帯電防止が難しかった可塑化温度の高い熱可塑性樹脂においても、表面抵抗率を制御された帯電防止樹脂組成物を製造できる。また、導電性フィラーとして体積抵抗率が0.5ないし $10^8 \Omega \text{cm}$ の非カーボン系導電性フィラーを単独で用いた時と比べて、高価な非カーボン系導電性フィラーの使用量が少量で済み、コストダウンとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例6および比較例3における導電性フィラーの添加量と表面抵抗率の関係を示したグラフである。

【図 1】

